

Bau eines
Zweistrahlspektrographen und
Ultraspektren von
 α - und β -Hexabromcyclohexan

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Rudolf Zbinden

aus Guggisberg (Kt. Bern)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., AG.

1953



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548223_0002

Bau eines
Zweistrahlspektrographen und
Infrarotspektren von
 α - und β -Hexabromcyclohexan

Inauguraldissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Rudolf Zbinden
aus Guggisberg (Kt. Bern)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., AG.

1953

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der Herren Professoren P. HUBER
und E. BALDINGER.

Basel, den 20. November 1952.

Prof. Dr. W. KUHN

Dekan



Bau eines Zweistrahl-Ultrarotspektrographen

von R. Zbinden.

1. Einleitung.

Mit einem Zweistrahl-spektrographen soll das Absorptionsverhältnis I/I_0 als Funktion der Wellenlänge registriert werden. I_0 und I sind die Intensitäten der Strahlung vor und nach der absorbierenden Substanz.

Zum Bau von Zweistrahl-Spektrographen mit *einem* Monochromator und Empfänger wurden bis 1949 zwei Prinzipien verwendet:

- a) die Gedächtnis-Methode, bei welcher zuerst die ungeschwächte Strahlung I_0 registriert wird, um dann in einem zweiten Durchlauf des Spektrums mit dem Absorptionstrog direkt den Quotienten I/I_0 zu bestimmen^{1) 2)};
- b) die Methode mit dem optischen Abgleich, bei der mit einer Kammlende die Strahlung I_0 auf den Wert I geschwächt wird. Die Stellung der Kammlende ist ein Mass für das Absorptionsverhältnis^{3) 4) 5)}.

Es war naheliegend, das Absorptionsverhältnis elektrisch zu messen, um so die optische Kammlende zu umgehen. Dieses Prinzip haben wir in einer kurzen Note publiziert⁶⁾. Seither sind weitere Spektrographen gebaut worden, die ebenfalls direkt elektrisch die prozentuale Absorption messen^{7) 8) 12)}.

Bevor wir unsere Apparatur besprechen, wollen wir ein Problem abklären, das sich beim Bau *jedes* automatisch registrierenden Ein- und Zweistrahl-UR-Spektrographen stellt, nämlich die Frage nach der „Leistungsfähigkeit“ eines solchen Apparates. Darunter verstehen wir das Auflösungsvermögen bei einer bestimmten Registrierzeit bzw. Registriergeschwindigkeit.

Ein automatisch registrierender Spektrograph besteht im wesentlichen aus einem optischen und aus einem elektrischen Teil. Bekanntlich wird das Auflösungsvermögen optisch durch die Spaltbreite des Monochromators*), elektrisch durch die Zeitkonstante der Registriereinrichtung und die Registriergeschwindigkeit gegeben. Wenn

*) Die Verschlechterung des Auflösungsvermögens durch das Prisma ist unter normalen Bedingungen unwesentlich.

man eine maximale Leistungsfähigkeit für den Spektrographen verlangt, so müssen diese beiden Grössen geeignet gewählt werden. Im ersten Abschnitt werden wir dieses Problem eingehender behandeln und optimale Bedingungen für die optische und elektrische Einstellung des Spektrographen angeben.

2. Bedingungen für optimales Auflösungsvermögen.

Der Einfachheit halber betrachten wir für das Folgende einen automatisch registrierenden Einstrahl-Spektrographen mit einem Gleichstromverstärker (Fig. 1). Alle Überlegungen und Ergebnisse können, wie wir später noch sehen werden, ohne weiteres auf jedes andere Prinzip übertragen werden.

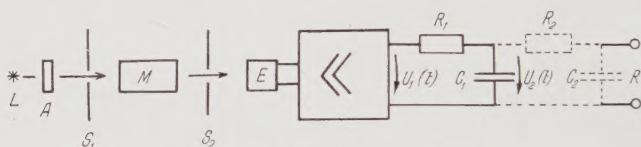


Fig. 1.

Einstrahlspektrograph mit Gleichstromverstärker

L Lichtquelle A Absorptionstrog S_1 Ein- bzw. Austrittsspalt

M Monochromator E Empfänger

$R_1 C_1 = R_2 C_2 = \tau$ Elektrische Zeitkonstante. R = Registriereinrichtung.

Von der Lichtquelle fällt die Strahlung durch den Absorptionstrog A auf den Eintrittsspalt S_1 des Monochromators. Das Spektrum erscheint in der Ebene des Austrittsspaltes S_2 , der einen kleinen Wellenlängenbereich ausschneidet und auf den Empfänger fallen lässt. An diesem entsteht eine Gleichspannung, die verstärkt wird. Der Verstärkungsgrad ist für die weitere Rechnung belanglos. Wir setzen ihn deshalb gleich 1. Während der Registrierung wird das Spektrum mit der Geschwindigkeit $v = d\lambda/dt$ über den Austrittsspalt weggeschoben, so dass am Empfänger, bzw. am Ausgang des Verstärkers eine Spannung $U_1(t)$ entsteht, deren zeitlicher Verlauf mit der Intensitätsverteilung der Strahlung im Austrittsspalt als Funktion der Wellenlänge identisch ist. Der Signalspannung des Empfängers ist immer eine Störspannung überlagert. Ihre Grösse ist abhängig von der Breite des Frequenzbandes der Registriereinrichtung. Das Verhältnis dieser Störspannung zur Signalspannung soll bei der Registrierung möglichst klein sein. Das kann auf zwei Arten erreicht werden: einerseits durch Vergrössern der Spaltbreite des Monochromators, andererseits durch Beschneiden des Frequenzbandes, welches in unserem Falle durch das RC-Glied mit der Zeitkonstanten $R_1 C_1 = \tau$ geschieht. Wie wir in der Einleitung schon

bemerkten, ist das Auflösungsvermögen des Spektrographen durch die Spaltbreite S und die Zeitkonstante τ bestimmt. Bei grossem τ werden steile Absorptionsbanden ausgeflacht. Verkleinert man die Spaltbreite S , so wird optisch das Auflösungsvermögen verbessert. Dabei sinkt die Intensität der Strahlung, und das Verhältnis ε von Untergrund zu Signal wird schlechter. In den folgenden Ausführungen werden wir nun zeigen, wie S und τ gewählt werden müssen, um bei konstantem Verhältnis von Untergrund zu Signal und bei vorgeschriebener Registriergeschwindigkeit das beste Auflösungsvermögen zu erhalten. Um diese Rechnung durchführen zu können, müssen wir zuerst die vorhin erwähnten Beziehungen zwischen S und τ einerseits und ε anderseits mathematisch formulieren.

Werden Strahlungsquelle und Empfänger gegeben, so sind folgende Grössen zum voraus bekannt:

- a) die Intensität der einfallenden Strahlung pro cm Spaltbreite, bzw. die dadurch erzeugte Spannung U_0 ;
- b) die Grösse der Störspannung V_0^2 pro 1 Hz Bandbreite.

Beim Monochromator wird $S_1 = S_2 = S$ (vgl. Fig. 1) gewählt. Dadurch erreicht man bekanntlich optisch das beste Auflösungsvermögen bei vorgeschriebener Intensität im Austrittsspalt. Die Signalspannung U am Empfänger ändert sich deshalb quadratisch mit der Spaltbreite:

$$U = U_0 S^2. \quad (1)$$

Dabei verstehen wir unter U das Nutzsignal, wenn kein Absorptionstrog im Strahlengang ist. Es ändert sich während der Registrierung eines Spektrums nur sehr langsam, so dass sein Verlauf durch S und τ praktisch nicht beeinflusst wird. Die Störspannung wird einerseits durch den Empfänger und anderseits durch das Röhrenrauschen der ersten Verstärkerstufe gegeben. Mit einem geeignet gewählten Transformator zwischen Empfänger und Verstärker kann man immer erreichen, dass am Eingang des Verstärkers das Empfängerrauschen wesentlich grösser ist als das Röhrenrauschen, so dass wir letzteres vernachlässigen können. Verwendet man als Empfänger ein Thermoelement, so hat man als einzige Störspannung das Widerstandsrauschen, welches ein konstantes Frequenzspektrum besitzt. Ein Halbleiter-Bolometer dagegen hat bei Stromdurchfluss noch einen zusätzlichen Störpegel, der frequenzabhängig ist. Dieses Problem ist z. B. bei MACDONALD⁹⁾ eingehend diskutiert. Da die Registriereinrichtung nur eine sehr schmale Bandbreite besitzt ($\Delta\nu < 1$ Hz), kann jede Störquelle mit guter Näherung als frequenzunabhängig betrachtet werden. Für das

reine Widerstandsrauschen ist das Quadrat der Störspannung V_0 pro 1 Hz Bandbreite gegeben durch die Niquist-Formel:

$$V_0^2 = 4kTR.$$

Das Frequenzband ist im wesentlichen durch ein, bzw. zwei RC-Glieder bestimmt (vgl. Fig. 1), deren Übertragungsfunktion $g(\nu, \tau)$ sei. Die thermische Zeitkonstante des Empfängers beschneidet ebenfalls das Frequenzband. Sie ist aber viel kleiner als τ , so dass sie für die Bandbreite praktisch keine Rolle spielt. Die gesamte Störspannung V am Ausgang erhält man durch Integration über alle Frequenzen:

$$V^2 = V_0^2 \int_0^\infty |g(\nu, \tau)|^2 d\nu \equiv V_0^2 h(\tau). \quad (2)$$

Bei dieser Integration ist nur der Betrag der Übertragungsfunktion von Bedeutung, weil die Störspannung verschiedener Frequenzen inkohärent ist. Eine elementare Rechnung ergibt für $h(\tau)$ folgende Werte:

$$h(\tau) = \begin{cases} \frac{1}{4\tau} & \text{für ein RC-Glied} \\ \frac{1}{12\tau} & \text{für zwei gleiche RC-Glieder.*} \end{cases}$$

Das Verhältnis ε von Stör- zu Nutzsignal am Ausgang (Fig. 1), bzw. am Schreiber, ist gegeben durch:

$$\varepsilon = \frac{V}{U}. \quad (3)$$

In der Regel wird ε in der Grössenordnung 0,01 gewählt, und es wird verlangt, dass der Wert während der Registrierung eines Spektrums konstant bleibe.

Aus den Beziehungen (1), (2) und (3) lassen sich die Bedingungen für S und τ errechnen, die erfüllt sein müssen, um bei einer bestimmten Registriergeschwindigkeit und bei vorgeschriebenem ε ein maximales Auflösungsvermögen zu erhalten. Damit wir diese Rechnung durchführen können, müssen wir zuerst ein geeignetes Mass für das Auflösungsvermögen finden. Es wäre sehr schwierig, eine Absorptionsbande — wie sie im Spektrum wirklich vorkommt — mathematisch zu fassen, ihre Veränderung durch die Spaltbreite und die Zeitkonstante auszurechnen und dann ein Mass für das

*) Wird also ein RC-Glied durch zwei von der Grösse $\tau/3$ ersetzt (in Fig. 1 punktiert), so ist die durchgelassene Störspannung V gleich gross. Die obere Grenzfrequenz dagegen liegt etwa 12% höher, wie eine einfache Rechnung zeigt.

Auflösungsvermögen anzugeben. Wir ersetzen deshalb die Absorptionskurve für die folgende Rechnung erstens durch eine Sinuskurve und zweitens durch einen Einheitssprung. Diese beiden Kurven sind mathematisch leicht zugänglich. Die Sinuskurve wird durch S und τ eine Schwächung und eine Phasenverschiebung erleiden. Als Kriterium für das Auflösungsvermögen wählen wir den Schwächungsfaktor. Für den Einheitssprung bewirken S und τ eine Verzerrung, so dass der Anstieg nicht mehr unendlich steil ist. Hier betrachten wir die grösste Steigung des verzerrten Einheitssprunges als Mass für das Auflösungsvermögen. Für beide Fälle können wir nun die optimale Spaltbreite und Zeitkonstante berechnen. Beim Einheitssprung werden wir dafür zwei feste Werte S_0 und τ_0 erhalten. Bei der sinusförmigen Absorptionskurve dagegen sind die optimalen Werte für S und τ noch von der Frequenz der Sinuskurve abhängig. Wir wissen nun nicht zum vorneherein, für welche Frequenz der Spektrograph optimal eingestellt werden soll bei der Registrierung eines wirklichen Absorptionsspektrums. Die nachfolgende Rechnung zeigt aber, dass die Frequenzabhängigkeit der optimalen Einstellbedingungen nicht kritisch ist. Wählen wir z. B. $S = S_0$ und $\tau = \tau_0$ (optimale Einstellung für den Einheitssprung), so wird für eine bestimmte Sinuskurve die Einstellung optimal sein. Für alle übrigen Frequenzen ist nun die Abweichung im Schwächungsfaktor vom optimal möglichen Wert nur sehr gering, so dass wir S_0, τ_0 mit sehr guter Näherung als optimale Einstellung für alle Sinuskurven betrachten dürfen. Jede wirkliche Absorptionskurve kann einerseits nach Fourier in Sinuskurven zerlegt werden; andererseits kann man sie auch aus lauter Einheitssprüngen zusammensetzen. Da nun die Einstellung S_0, τ_0 für einen Einheitssprung die optimale ist und mit sehr guter Näherung auch für jede sinusförmige Absorptionskurve, betrachten wir diese beiden Werte als die günstigste Einstellung für ein beliebiges Absorptionsspektrum.

2.1. Sinusförmige Absorptionskurve $F(\lambda)$.

Wir führen die Grösse D als Variable ein (Fig. 2). Wäre eine wirkliche Absorptionskurve genau sinusförmig, so würde nämlich D gerade die Halbwertsbreite einer Bande sein. $F(\lambda)$ hat dann die Form:

$$F(\lambda) = \sin\left(\frac{\pi}{D} \lambda\right).$$

Wir betrachten jetzt die Veränderung von $F(\lambda)$ durch die endliche Spaltbreite S und führen die „spektrale Spaltbreite“ Δ ein¹⁰⁾.

Δ ist der Wellenlängenbereich, der bei unendlich schmalem Eintrittsspalt vom Austrittsspalt überdeckt wird.

$$\Delta = S \cdot \frac{1}{B}$$

wobei

$$B = - \frac{dn}{d\lambda} f \frac{4 \sin \varphi/2}{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \varphi/2}}.$$

Dabei bedeutet n die Brechzahl und $dn/d\varphi$ die Dispersion des Prismenmaterials, f die Brennweite des Kollimatorspiegels und φ den Prismenwinkel.

Bei gleichen Spaltbreiten entspricht dem Verschieben des Spektrums über den Austrittsspalt ein zweimaliges „Abtasten“ von $F(\lambda)$

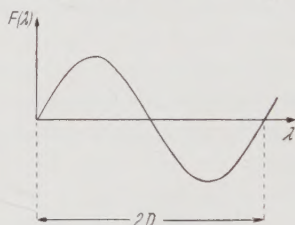


Fig. 2.

Sinusförmige Absorptionskurve.

mit einem Spalt von der spektralen Breite Δ . Unter einmaligem „Abtasten“ verstehen wir folgendes:

An der Stelle λ messen wir nicht die Intensität $F(\lambda)$, sondern einen Mittelwert $G_1(\lambda)$ über den Bereich von $\lambda - \Delta/2$ bis $\lambda + \Delta/2$.

$$G_1(\lambda) = \frac{1}{\Delta} \int_{\lambda - \frac{\Delta}{2}}^{\lambda + \frac{\Delta}{2}} \sin\left(\frac{\pi}{D} x\right) dx = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}\right)}{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{D} \cdot \lambda\right). \quad (4)$$

Bei zweimaligem „Abtasten“ entsteht:

$$G_2(\lambda) = \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}\right)}{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D}} \right)^2 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{D} \lambda\right) \equiv \alpha_1 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{D} \lambda\right).$$

Die Sinuskurve wird also um den Faktor α_1 geschwächt, der im wesentlichen vom Verhältnis der spektralen Spaltbreite Δ zur Bandenbreite D der sinusförmigen Absorptionskurve abhängt. Für kleines Δ geht α_1 gegen 1. Wird nun das Spektrum $G_2(\lambda)$ am Empfänger mit der Registriergeschwindigkeit $v = d\lambda/dt$ verschoben, so entsteht eine sinusförmige Wechselspannung. Nach der Verstär-

kung sei diese $U_1(t)$ (vgl. Fig. 1). Der Einfachheit halber ist sie für eine ungeschwächte Sinuskurve auf 1 normiert:

$$U_1(t) = \alpha_1 \sin \left(\frac{\pi}{D} v t \right).$$

Die Spannung $U_2(t)$ am Ausgang (nach dem RC -Glied) folgt aus einer elementaren Rechnung zu:

$$U_2(t) = \alpha_1 \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\pi}{D} v \tau \right)^2}} \sin \left(\frac{\pi}{D} v t + \delta \right)$$

wobei

$$\delta = -\arctg \left(\frac{\pi}{D} v \tau \right).$$

Da das Spektrum als Funktion der Wellenlänge λ registriert werden soll, führen wir statt der Zeit t wiederum λ als Variable ein und erhalten:

$$\begin{aligned} U_2(\lambda) &= \left(\frac{\sin \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta}{D} \right)}{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{1}{D}} \right)^2 \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\pi}{D} v \tau \right)^2}} \cdot \sin \left(\frac{\pi}{D} \lambda + \delta \right) \\ &\equiv \alpha \cdot \sin \left(\frac{\pi}{D} \lambda + \delta \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Eine sinusförmige Absorptionskurve erleidet also eine Schwächung um den Faktor $\alpha(D, \Delta, \tau, v)$ und eine Phasenverschiebung vom Betrag $\delta(D, \tau, v)$. Den Schwächungsfaktor α betrachten wir als Mass für das Auflösungsvermögen. Jetzt ist es möglich, die günstigsten Bedingungen für S und τ anzugeben. Die Frage lautet: wie muss man τ und Δ (bzw. S) wählen, damit α ein Maximum wird? Die Grössen U_0 , V_0 , ε und v sind dabei vorgegeben. Aus (1), (2) und (3) folgt die Nebenbedingung:

$$\varepsilon = \frac{V}{U} = \frac{V_0}{U_0} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\tau}} \cdot \frac{1}{B^2 \Delta^2}. \quad (7)$$

Durch einfaches Umformen entsteht:

$$\Delta^4 \tau = \frac{U_0^2}{V_0^2} \cdot \frac{1}{4 B^4 \varepsilon^2} \equiv \gamma^2. \quad (7a)$$

Dabei ist γ eine Abkürzung, die für eine bestimmte Wellenlänge des Spektrums konstant ist.

Nach (6) erhält man für den Schwächungsfaktor:

$$\alpha = \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{q^2}{x^8}}}. \quad (8)$$

Dabei bedeutet:

$$x = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{1}{D} \quad q = \left(\frac{\pi}{D} \right)^5 \frac{v \gamma^2}{16}. \quad (8a)$$

x ist im wesentlichen das Verhältnis von spektraler Spaltbreite Δ zur Bandenbreite D der sinusförmigen Absorptionskurve.

In Fig. 3 ist α als Funktion von x mit q als Parameter aufgetragen. Im Diagramm erkennt man, für welches x (bzw. Δ) der Schwächungsfaktor ein Maximum wird (gestrichelte Kurve) bei vorgegebenem q (bzw. D, v, γ). Aus dem $x_{\max}$ lässt sich sofort $\Delta_{\max}$ berechnen, und nach (7a) kann man leicht $\tau_{\max}$ angeben. Wie wir schon anfangs erwähnten, und wie man jetzt auch aus der Figur

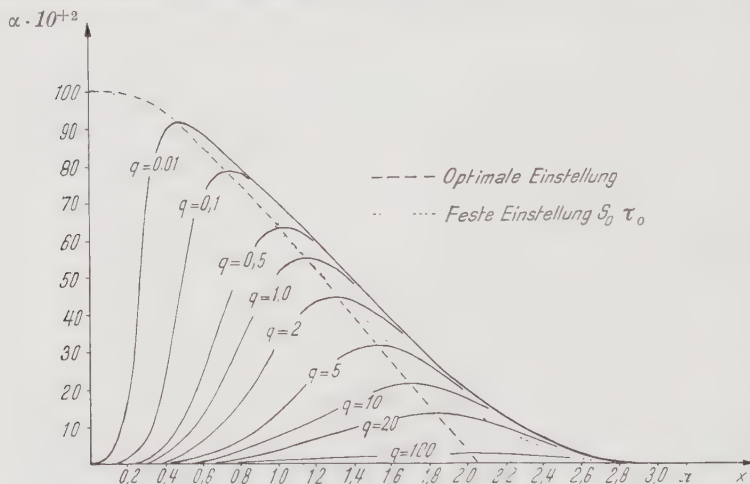


Fig. 3.

Schwächungsfaktor einer sinusförmigen Absorptionskurve als Funktion von x mit q als Parameter.

erkennt, sind die optimalen Bedingungen abhängig von der Frequenz der sinusförmigen Absorptionskurve, bzw. von der Bandenbreite D .

2.2. Einheitssprung in der Absorptionskurve.

Für einen Einheitssprung hat $F(\lambda)$ folgende Form (Fig. 4a):

$$F(\lambda) = \begin{cases} 0 & \text{für } \lambda < 0 \\ 1 & \text{für } \lambda > 0. \end{cases}$$

In Wirklichkeit kann natürlich λ keine negativen Werte annehmen. Mathematisch erweist es sich aber als einfach, den Einheitssprung an der Stelle $\lambda = 0$ zu wählen.

Wie bei der sinusförmigen Absorptionskurve werden wir auch hier zweimal mit einem Spalt von der Breite Δ abtasten. Die Registriergeschwindigkeit sei wiederum r , und die registrierte Absorptionskurve wollen wir auch hier mit $U_2(\lambda)$ bezeichnen (Fig. 4b).

φ sei die Steigung an der steilsten Stelle von $U_2(\lambda)$. Analog zur sinusförmigen Absorptionskurve stellen wir uns hier die Frage: wie müssen wir Δ und τ wählen, damit unter der Nebenbedingung (7a) φ ein Maximum wird?

Es erweist sich als zweckmässig, mit den Laplace-Transformierten*) der betrachteten Funktionen zu rechnen. Als Abkürzungen

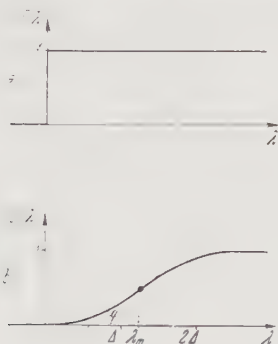


Fig. 4.

a) Einheitssprung in der Absorptionskurve.

b) Einheitssprung, durch den Spektrographen ausgeflacht.

führen wir $t = \lambda/v$ und $t_0 = \Delta/v$ ein. In der folgenden Zusammenstellung sind auf der linken Seite die jeweiligen zeitlichen Funktionen angegeben, auf der rechten Seite ihre Laplace-Transformierten.

Absorptionskurve $F(t)$:

$$F(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ 1 & \text{für } t > 0 \end{cases} \quad f(p) = \frac{1}{p}$$

Durchlässigkeit des Spaltes $D(t)$:

$$D(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ 1 & \text{für } 0 < t < t_0 \\ 0 & \text{für } t > t_0 \end{cases} \quad d(p) = \frac{1}{p} (1 - e^{-t_0 p})$$

Einmaliges Abtasten bedeutet mathematisch die Bildung des folgenden Integrals (vgl. (5))**)

$$G_1(t) = \frac{1}{t_0} \int_{t-t_0}^t F(x) dx$$

$$*) L(F(t)) = f(p) = \int_0^\infty F(t) e^{-pt} dt; \quad F(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} f(p) e^{pt} dp.$$

**) Wir integrieren von $t-t_0$ bis t und nicht von $t-t_0/2$ bis $t+t_0/2$, weil die Formeln mathematisch einfacher werden. Für die Form der registrierten Kurve ist diese Verschiebung belanglos.

Diese Gleichung können wir auch folgendermassen schreiben:

$$G_1(t) = \frac{1}{t_0} \int_0^t F(x) G(t-x) dx.$$

nach dem Faltungssatz*) wird

$$g_1(p) = \frac{1}{t_0} \cdot \frac{1}{p^2} (1 - e^{-t_0 p}).$$

Nach zweimaligem Abtasten entsteht $G_2(t)$ mit der Laplace-Transformierten

$$g_2(p) = \frac{1}{t_0^2} \cdot \frac{1}{p^3} (1 - e^{-t_0 p})^2.$$

Diese Spannung wird verändert durch das RC -Glied. Der Spannungsverlauf an seinem Ausgang sei $U_2(t)$.

Die Übertragungsfunktion des RC -Gliedes ist:

$$\frac{1}{1+p\tau} \quad \text{wo } \tau = RC.$$

Somit wird die Transformierte der Ausgangsspannung:

$$u_2(p) = \frac{1}{t_0^2} \cdot \frac{1}{p^3} (1 - e^{-t_0 p})^2 \frac{1}{1+p\tau}.$$

Indem man $u_2(p)$ zurücktransformiert, erhält man:

$$U_2(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{+i\infty} u_2(p) e^{pt} dp.$$

Die Auswertung dieses Integrals ergibt:

$$U_2(t) = \begin{cases} \frac{1}{2} t^2 - \tau t + \tau^2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) & \text{für } 0 < t < t_0 \\ -\frac{1}{2} t^2 + (2t_0 + \tau)t - \tau^2 e^{-\frac{t}{\tau}} + 2\tau^2 e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} - t_0^2 - 2\tau t_0 - \tau^2 & \text{für } t_0 < t < 2t_0 \\ \tau^2 e^{-\frac{t}{\tau}} + 2\tau^2 e^{-\frac{t-t_0}{\tau}} - \tau^2 e^{-\frac{t-2t_0}{\tau}} + t_0^2 & \text{für } t > 2t_0. \end{cases}$$

Jetzt führen wir wiederum die Wellenlänge $\lambda = tv$ als Variable ein und erhalten für den Spannungsverlauf $U_2(\lambda)$. Die Funktion hat an der Stelle

$$\lambda_m = v\tau \ln \left(2 e^{\frac{\lambda}{v\tau}} - 1 \right)$$

die grösste Steigung (vgl. Fig. 3). Diese wird

$$\varphi = U_2'(\lambda_m) = \frac{2}{\lambda} - \frac{\lambda_m}{\lambda^2}.$$

*) Faltungssatz:

$$f_1(p) \cdot f_2(p) = L \left(\int_0^t F_1(x) \cdot F_2(t-x) dx \right).$$

φ soll nun unter der Nebenbedingung (8a) zu einem Maximum gemacht werden. Durch Einsetzen von λ_m und unter Verwendung von (7a) entsteht:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt[5]{v\gamma^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt[5]{y}} \left(2 - \frac{1}{y} \ln(2e^y - 1) \right)$$

wobei

$$y = \frac{\Delta^5}{v\gamma^2}$$

Das Maximum φ_0 liegt an der Stelle $y = y_0 = \Delta_0^5/v\gamma^2 = 3,90$. φ_0 ist die grösste Steigung, die im registrierten Spektrum überhaupt möglich ist. Die Beziehung

$$\Delta_0^5 = y_0 v \gamma^2 = 3,90 \cdot v \gamma^2. \quad (9)$$

bestimmt die optimale spektrale Spaltbreite Δ_0 . Aus (7a) kann auch die günstigste Zeitkonstante τ_0 berechnet werden:

$$\tau_0 = \frac{\gamma^2}{\Delta_0^4}. \quad (10)$$

2.3. Vergleich von Einheitssprung mit sinusförmiger Absorptionskurve.

Wir wollen jetzt die optimale Einstellung für einen Einheitssprung mit den Optimalbedingungen für eine sinusförmige Absorptionskurve vergleichen. Die letzteren Bedingungen sind von der Frequenz, bzw. der Breite D der Sinuskurve abhängig. Ein wirkliches Spektrum, nach FOURIER zerlegt, enthält alle Frequenzen. Bei einer festen Einstellung Δ_0 und τ_0 wird aber nur eine ganz bestimmte Frequenz ω_0 optimal registriert. Die Breite der Bande sei D_0 . Sie ist bestimmt durch die Beziehung (vgl. 8a):

$$\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\Delta_0}{D_0} = x_0,$$

wobei $x_0 = 1,27$ ist, wie eine numerische Rechnung zeigt. Für die übrigen Werte von D bzw. x haben wir für die Einstellung Δ_0 , τ_0 die Werte des Schwächungsfaktors α ausgerechnet. In Fig. 3 liegen sie auf der punktierten Kurve. Die Abweichung in α vom optimal möglichen Wert für eine beliebige Sinuskurve ist nur sehr gering: sie ist immer kleiner als 0,02.

2.4. Anmerkung.

All diese Rechnungen wurden für einen Einstrahl-Spektrographen mit Gleichstromverstärker durchgeführt. Die Resultate können natürlich auch für Spektrographen, die nach einem andern Prinzip

gebaut sind, verwendet werden, z. B. für einen Einstrahl-Spektrographen, bei welchem die Strahlung periodisch unterbrochen wird. Die Gesamtregistrierzeit T muss dann durch die „effektive Messzeit“ T_{eff} ersetzt werden, wobei wir unter T_{eff} die Zeit verstehen, während welcher die Strahlung durch den Absorptionstrog geht und gemessen wird. Die Registriergeschwindigkeit v ist dann mit dem Faktor T/T_{eff} zu multiplizieren.

Praktisches Beispiel.

Für ein 60° NaCl-Prisma wird bei $\lambda = 10 \mu$ die Grösse $B = 5240$. Am Spektrographen, der im zweiten Teil beschrieben wird, wurde das Verhältnis $V_0/U_0 = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{\frac{1}{2}}$ bestimmt. Am Schreiber soll, wenn kein Absorptionstrog im Strahlengang ist, 1% Rauschen zugelassen werden: $\varepsilon = 0,01$. Die Registriergeschwindigkeit sei z. B. $v = 1/60 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$. Bei einem Einstrahl-Spektrographen mit Gleichstromverstärkung wird der Wellenlängenbereich von einem μ in einer Minute registriert. Wird die Strahlung mit einer rotierenden Blende unterbrochen, so entspricht v einem halb so grossen Vorschub (vgl. Anmerkung, 2.4.). Nach (7a) berechnet man $\gamma^2 = 3,3 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^4 \text{ s}$.

Aus (9) erhält man die optimale Spaltbreite:

$$\begin{aligned} \Delta_0 &= 4,64 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \\ S_0 &= \Delta_0 B = 2,43 \cdot 10^{-4} \text{ cm} . \end{aligned}$$

Die optimale Zeitkonstante errechnet sich aus (10) zu:

$$\tau_0 = 0,71 \text{ s} .$$

Eine sinusförmige Absorptionskurve von der Bandenbreite $D = 0,1 \mu = 10^{-5} \text{ cm}$ ($x = 0,73$) wird um den Faktor $\alpha = 0,77$ geschwächt. Dieser Schwächungsfaktor kann aus Fig. 3 entnommen werden (punktierte Kurve).

3. Bau der Apparatur.

Im folgenden werden wir nun den Bau unserer Apparatur beschreiben, und zwar wollen wir zuerst den optischen, dann den elektrischen Teil betrachten.

3.1. Optisches System.

Abwechslungsweise lässt man I und I_0 auf den Eintrittsspalt des Monochromators fallen. Der Strahlengang ist in Fig. 5 dargestellt. Mit M_1 wird die Lichtquelle G in die Ebene der Spiegelblende Sp

abgebildet. Diese rotiert mit 8 Hz. In Fig. 6a ist sie in 4 charakteristischen Stellungen gezeichnet. Der Strahlengang ist der folgende:

Stellung 1: $G-M_1-A-M_2-Sp_r-M_4-S_1$

Stellung 2: $G-M_1-Sp_r-M_3-A_0-Sp_u$

Stellung 3: $G-M_1-Sp_r-M_3-A_0-M_4-S_1$

Stellung 4: $G-M_1-Sp_u$

Man beachte, dass die Weglänge sowie die Anzahl der reflektierenden Flächen für beide Strahlen I und I_0 gleich gross ist. Der zeitliche Verlauf der Intensität am Eintrittsspalt sowie am Empfänger ist in Fig. 6b) angegeben. Der undurchsichtige Teil der

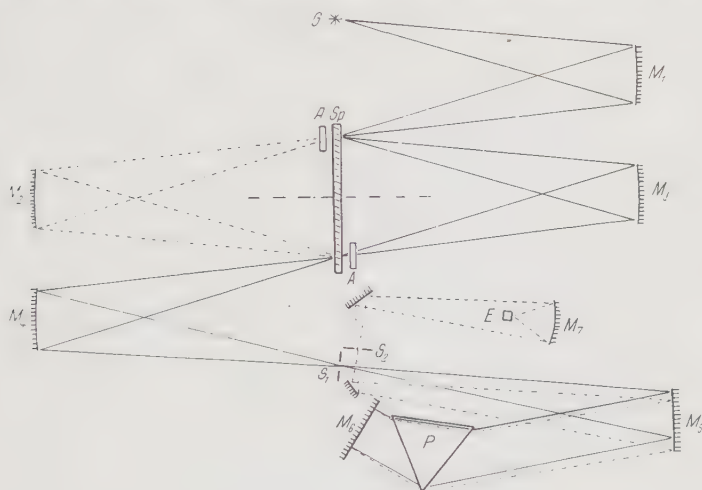


Fig. 5.

Zweistrahlsystem mit Monochromator.

A, A_0	Absorptions- und Vergleichstrog
G	Globalar
$M_1 \dots M_4$	Kugelhohlspiegel, $f = 13,5$ cm
S_1	Eintrittsspalt des Monochromators
Sp	Rotierende Spiegelblende

Spiegelblende kann für $\lambda > 3 \mu$ durch Glas ersetzt werden¹¹⁾, ohne dass sie in den Stellungen 2 und 4 die zu messende Strahlung durchlässt. Dagegen wird der Anteil der Streustrahlung mit einer Wellenlänge kleiner als 3μ durchgelassen. Wenn diese Streustrahlung vom Absorptions- und Vergleichstrog A und A_0 nicht absorbiert wird, so ist sie in allen 4 Stellungen gleich gross und fällt deshalb bei der Messung von I und I_0 heraus. Dies ist bei einem Spektrographen mit optischem Abgleich nicht mehr der Fall. Dann wird

nämlich bei einer starken Absorptionsbande die Streustrahlung im Vergleichsstrahlengang durch die eingeschobene, undurchsichtige Kammblende geschwächt, während sie im Absorptions-Strahlengang voll durchgelassen wird.

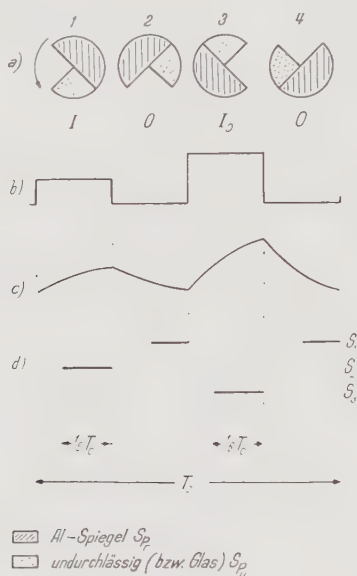


Fig. 6.

- a) 4 Stellungen der rotierenden Spiegelblende.
 b) Optisches Signal.
 c) Empfängersignal (elektrisch).
 d) Schaltzeiten von S_1 , S_2 und S_3 .

Der Monochromator ist in den wesentlichen Teilen derjenige des Perkin-Elmer-Modelles 12 C.

3.2. Elektrischer Teil.

Als Empfänger verwenden wir ein Thermistor-Bolometer (Type V-651) mit einer thermischen Zeitkonstanten von 0,01 s. Das elektrische Signal, welches das Bolometer liefert, ist in Fig. 6c) dargestellt. Da U und U_0 einzeln gemessen werden, muss das Signal formgetreu verstärkt werden. Der Verstärker ist deshalb gegengekoppelt (dadurch erreicht man eine genügend gute Linearität) und hat ein Frequenzband von 1–50 Hz. Fig. 7 zeigt das Schaltschema des elektrischen Teiles.

Die Schalter S_1 , S_2 und S_3 sind mit der Spiegelblende synchronisiert. In Fig. 6d) ist eingezeichnet, während welcher Zeitdauer sie geschlossen sind. Der Pegelschalter S_1 bringt das Signal im Moment,

wo keine Strahlung auf den Empfänger fällt, auf Erdpotential (wenn die drei Schalter geschlossen werden, dann sind K_2 und K_3 auf 0 Volt). Mit S_2 und S_3 greift man U , bzw. U_0 ab. Die RC -Glieder mitteln über viele Perioden. An K_2 und K_3 entstehen Gleichspannungen, die proportional zu U und U_0 sind. Das Verhältnis U/U_0 wird mit dem Messpotentiometer R_{10} gebildet, dessen Einstellung automatisch (über den Zerhacker Z) mit einem Brown-Motor gesteuert wird. Die Stellung des Abgriffs von R_{10} wird auf einer Schreibtrommel registriert.

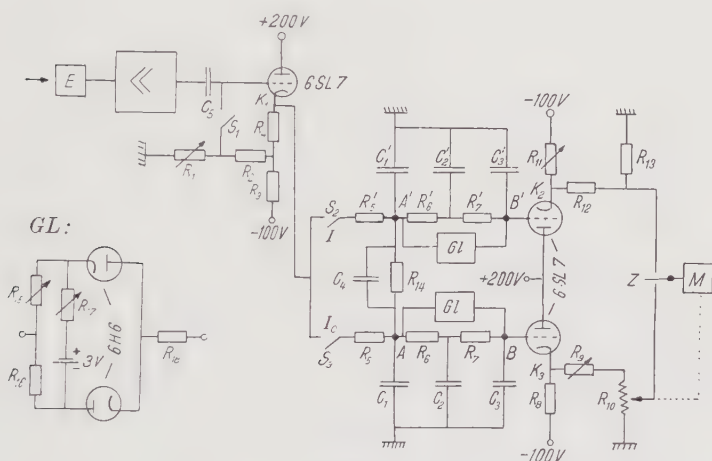


Fig. 7.

Schaltschema des elektrischen Teiles.

E = Empfänger
 Z = Zerhacker
 M = Reguliermotor
 $R_1 = 0,2 \text{ k}\Omega$
 $R_2 = 6,8 \text{ k}\Omega$
 $R_3 = 4,7 \text{ k}\Omega$
 $R_4 = 63 \text{ k}\Omega$

$R_5 = R_5' = \frac{1}{10} R_6$
 $R_6 = R_7 = R_6' = R_7'$ (Tab. 1)
 $R_8 = R_{11} = 147 \text{ k}\Omega$
 $R_9 \quad R_{12} \quad 10 \text{ k}\Omega$
 $R_{10} = R_{13} = 20 \text{ k}\Omega$
 $R_{15} = R_{16} = 1 \text{ k}\Omega$

$R_{17} = 5 \text{ k}\Omega$
 $R_{18} = 30 \text{ k}\Omega$
 $C_1 = C_1' = 7 \mu\text{F}$
 $C_2 \quad C_2' = 2 \mu\text{F}$
 $C_3 = C_3' = 2 \mu\text{F}$
 $C_4 = 5 \mu\text{F}$
 $C_5 = 0,5 \mu\text{F}$

Dem Signal sind Störspannungen überlagert. Über diese Schwankungen mittelt man mit den zwei Zeitkonstanten R_6C_2 und R_7C_3 (vgl. Anm. auf Seite 114). Der Zweck von R_5C_1 wird später erläutert. Wie gross R_6C_2 im Zusammenhang mit der Registriergeschwindigkeit gewählt werden muss, ist im ersten Teil eingehend diskutiert worden. Mit denselben Voraussetzungen, wie sie im Beispiel auf Seite 10 angegeben sind, wurde zu drei verschiedenen Gesamtregistrierzeiten T die Grösse von R_6C_2 bzw. R_7C_3 berechnet

(Tab. 1). Weiter sind in der Tabelle noch die zugehörigen Spaltbreiten für die Wellenlängen 3,10 und 15 μ angegeben. Für unseren Spektrographen wird $T_{\text{eff}} = \frac{1}{6} T$.

Tabelle 1.

T	$R_6 C_2 = R_7 C_3$	$S_3 \mu$	$S_{10 \mu}$	$S_{15 \mu}$
15 Min.	0,07 s.	80 μ	345 μ	530 μ
45 Min.	0,17 s.	64 μ	275 μ	425 μ
270 Min.	0,70 s.	44 μ	195 μ	370 μ

Weil der Empfänger eine endlich grosse Zeitkonstante besitzt, ist die Spannung, erzeugt durch die geschwächte Strahlung I , noch nicht ganz auf 0 abgeklungen, wenn die ungeschwächte Strahlung I_0 gemessen wird und umgekehrt. Bei HORNIG⁷⁾ ist diese Frage des „Mischens“ der beiden Signale ausführlich diskutiert. Er zeigt, dass der Fehler im Absorptionsverhältnis $\eta = I/I_0$ proportional zu $(I_0 - I)/I_0$ wird, und zwar wird das Signal an A' bzw. an K_2 zu klein. Zur Korrektur addiert man bei A' die fehlende Spannung, die proportional zu $I - I_0$ ist. Dies wird automatisch durch den geeignet gewählten Widerstand R_{14} besorgt. Für sehr rasche Änderungen der Intensität I (steile Absorptionsbanden) wirkt diese Korrektur zu langsam, weil sich C_1 und C_1' über R_{14} umladen müssen. Deshalb ist R_{14} mit C_4 überbrückt. Das bewirkt für rasche Änderungen ein Verkleinern der Impedanz zwischen A und A' . Die Bestimmung des Absorptionsverhältnisses η ist nach dieser Korrektur genauer als 1%. Das wurde mit einem dem Empfängersignal nachgebildeten Testsignal für verschiedene η geprüft.

Wie wir im ersten Teil dieser Arbeit schon gesehen haben, wird durch grosse Mittelungszeitkonstanten der Untergrund klein; anderseits werden aber steile Absorptionsbanden ausgeflacht. Durch einen Kunstgriff können wir nun erreichen, dass für Banden, die grösser als das Rauschen sind, die Zeitkonstante verkleinert wird, so dass diese Banden formgetreuer übertragen werden. Die Schaltung, mit welcher das erreicht wird, ist die folgende: Parallel zu den Widerständen R_6 , R_7 , bzw. R_6' , R_7' liegt ein Gleichrichtersystem Gl (Fig. 7). Dieses besteht aus zwei — der Symmetrie wegen — entgegengesetzt geschalteten und geeignet vorgespannten Dioden. Wenn zwischen A' und B' (A und B) die Spannung null ist, so leitet Gl nicht. Die Vorspannung ist so gewählt, dass einer der Gleichrichter zu leiten beginnt, sobald diese Spannungsdifferenz grösser ist als die Spitzenwerte des Untergrundes am Punkte A'

(bzw. A). Dies ist der Fall bei einer schmalen Absorptionsbande, die grösser ist als der Untergrund in A' . Die Mittelungszeitkonstanten werden dann augenblicklich verkleinert. Damit hat man ein Mittel in der Hand, zwischen dem Rauschen und einer wirklichen Absorptionsbande zu unterscheiden. Für das Rauschen ist die Zeitkonstante gross, damit man möglichst gut mittelt; sie wird kleiner für eine Absorptionsbande. Die Zeitkonstanten R_5C_1 und $R_5'C_1'$ bewirken lediglich ein Vormitteln, so dass der Untergrund an A und



Fig. 8.

Absorptionsbande mit und ohne Gleichrichterwirkung.

A' kleiner als z. B. 4% ist. Fig. 8 zeigt die Absorptionsbande bei $3\ \mu$ von einem Polystyren-Film mit und ohne Gleichrichterwirkung. Die ganze Registriereinrichtung ist gebaut für eine Signalgrösse von 4–10 Volt am Ausgang des Verstärkers. Durch eine Spaltregulierung muss deshalb die Intensität I_0 einigermaßen konstant gehalten werden. Mit einem Servo-System wird die Spaltbreite automatisch auf konstantes I_0 reguliert. Im Gegensatz zum Prinzip mit dem optischen Abgleich ist das hier möglich, weil U_0 direkt gemessen und im Servo-System mit einer konstanten Spannung fortwährend verglichen werden kann.

3.3. Vergleich mit anderen Spektrographen.

Die Vorteile unseres Systems sind die folgenden: unsere Optik ist einfach, weil die Kammblende umgangen werden kann. Durch die automatische Spaltregulierung wird I_0 direkt konstant gehalten, so dass kein elektrisches oder mechanisches Spaltprogramm mehr nötig ist. Die Streustrahlung kann leicht eliminiert werden (vgl. 3.1).

Der Nachteil liegt darin, dass das Verhältnis von effektiver Messzeit T_{eff} zur Gesamtregistrierzeit T kleiner ist als bei den andern Methoden. In Tabelle 2 ist T_{eff}/T (in %) für verschiedene

Spektrographen aufgeführt, wobei ein festes Verhältnis ε von Signal zu Untergrund und ein bestimmtes Auflösungsvermögen verlangt wird. Die Zahlen in Klammern sind die Werte von T_{eff}/T , wenn das Spektrum der Strahlung I_0 (ohne Absorptionstrog) nicht aufgenommen werden muss.

Tabelle 2.

	Einstrahl-Spektrograph Gleichstrom- Verstärker	Einstrahl-Spektrograph Wechselstrom- Verstärker	Zweistrahlspektrograph Opt. Abgleich	Zweistrahlspektrograph Gedächtnis- Wechselstrom- Verstärker	Zweistrahlspektrograph Elektrischer Abgleich
T_{eff}/T	50 (100)%	25 (50)%	50%	25 (50)%	16 $\frac{2}{3}$ %

Literaturverzeichnis.

- ¹⁾ W. M. AVERY, J. O. S. A. **31**, 633 (1941).
- ²⁾ Der „Beckman“-Zweistrahlspektrograph ist nach diesem Prinzip gebaut. Siehe Prospekt.
- ³⁾ E. LEHRER, Z. techn. Ph. **23**, 169 (1942).
- ⁴⁾ N. WRIGHT and L. W. HERSCHER, J. O. S. A. **37**, 211 (1947).
- ⁵⁾ W. S. BAIRD, H. M. O'BRYAN, G. ODGEN and DOROTHY LEE, J. O. S. A. **37**, 754 (1947).
- ⁶⁾ R. ZBINDEN, E. BALDINGER und E. GANZ, Helv. Phys. Acta **22**, 411 (1949).
- ⁷⁾ D. F. HORNIG, G. E. HYDE and W. A. ADCOCK, J. O. S. A. **40**, 497 (1950).
- ⁸⁾ A. SAVITZKY and R. S. HALFORD, Rev. Sci. Instr. **21**, 203 (1950).
- ⁹⁾ D. K. C. MACDONALD, Reports on Progress in Physics **12**, 56 (1948—49).
- ¹⁰⁾ Vgl. z. B. V. Z. WILLIAMS, Rev. Sc., Instr. **19**, 135 (1948).
- ¹¹⁾ R. A. OETJEN, J. O. S. A. **35**, 743 (1945).
- ¹²⁾ J. L. HALES, Journal Sc. Instr. **30**, 52 (1953).

Ultrarotspektren und Struktur von α - und β -Hexabromcyclohexan

1. Einleitung.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Absorptionsspektren der beiden Isomere α - und β -C₆H₆Br₆ im Gebiete von 2–15 μ zu deuten und die Struktur der α -Form zu finden. Für die β -Form ist diese bereits bekannt. Sie wurde von DICKINSON und BILICKE¹⁾ aus dem Röntgendiagramm von Einkristallen bestimmt. Danach hat der Kohlenstoffring die Sesselform, und die Brom-Atome sind alle symmetrisch nach aussen angeordnet (Stellung *a* in Fig. 9). Dieses Resultat wird — wie wir später sehen werden — auch durch das Absorptionsspektrum (Fig. 13a) bestätigt. Es bleibt uns also die Aufgabe, die Konfiguration der α -Form zu finden. Zu diesem Zwecke werden wir zuerst alle geometrisch möglichen Stereo-Isomere abzählen und sehen, welche Konfigurationen für die α -Form in Frage kommen. Eine eindeutige Strukturbestimmung ist erst an Hand der UR-Spektren möglich, deren Deutung in Abschnitt 5 besprochen wird.

2. Herstellung der Substanzen.

Hexabromcyclohexan wird durch Bromieren von Benzol unter Einwirkung von Licht hergestellt²⁾. Dabei entstehen im wesentlichen drei Stoffe: α -, β -C₆H₆Br₆ und Para-C₆H₄Br₂. Je nach den Bromierungsbedingungen ist das Mengenverhältnis verschieden. Hier seien zwei typische Fälle angeführt:

a) 100 g Brom + 100 g Benzol + 10 cm³ 1%ige Sodalösung, während 50 Stunden an Rückflusskühler kochen und mit 1000 Wattlampe beleuchten. Ergebnis: 2,3 g α -C₆H₆Br₆.

b) 100 g Brom + 20 g Benzol + 10 cm³ 1%ige Sodalösung, während 50 Stunden rühren, mit Eiswasser kühlen und mit 1000 Wattlampe beleuchten. Ergebnis: 1 g α -, 70 mg β -C₆H₆Br₆ und ganz wenig p-C₆H₄Br₂.

Im besten Fall ist also die Ausbeute für die β -Form immer noch kleiner als 1%. Wird nach dem Abfiltrieren von b) die Flüssigkeit noch etwa zwei Wochen stehen gelassen, so kristallisiert Paradi-brombenzol in grossen Mengen (10 g) aus.

Die Reindarstellung der Isomere α - und β - $C_6H_6Br_6$ erfolgte nach der Vorschrift von HENDRIKS³⁾.

Da man von Hexachloreycyclohexan 5 Isomere kennt, haben wir vermutet, bei der entsprechenden Bromverbindung ausser den zwei schon bekannten noch weitere zu finden. Bei den Ansätzen a) und b) wurde die zurückgebliebene Flüssigkeit und der Waschalkohol eingedampft. Von den Rückständen sowie vom festen Rohprodukt wurden UR-Spektren aufgenommen, um eventuell noch andere Substanzen nachzuweisen. In diesen Spektren konnten aber nur Banden von α -, β - $C_6H_6Br_6$ und von p - $C_6H_4Br_2$ gefunden werden. Die Empfindlichkeit der Nachweismethode beträgt ca. 1%.

3. Diskussion der sterisch möglichen Isomere.

Das $C_6H_6Br_6$ -Molekül hat nur Einfachbindungen. Wir nehmen deshalb an, die 4 Valenzen der C-Atome zeigen in Richtung der Ecken eines Tetraeders. Unter dieser Annahme sind für den C_6 -Ring zwei Konfigurationen möglich: die Sessel- und die Wannenform (Fig. 9). (Wir bemerken noch, dass der C_6 -Ring bei der Sesselform stabil ist, während er für die Wannenform ohne Energieänderung im Ring verdreht werden kann. Bei genügender Verdrehung entsteht aber wiederum ein wannenförmiger Ring.)

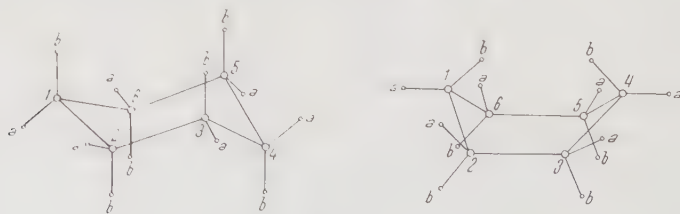


Fig. 9.

Sessel- und wannenförmiger Kohlenstoffring.

An jedes C- sei je ein H- und ein Br-Atom gebunden. Diese Annahme wird auch durch das UR-Spektrum bestätigt, denn bei einer anderen Verteilung der 6 Br- und 6 H-Atome würde im Spektrum eine typische CH_2 -Absorptionsbande bei ca. 7μ erscheinen müssen. Das ist aber nicht der Fall (vgl. Fig. 13).

Durch einfaches Abzählen erhält man die Anzahl der geometrisch möglichen Stereo-Isomere. Sie beträgt für die Sesselform 16, für

die Wannenform 36. Dabei ist zu beachten, dass bei der Sesselform 3, bei der Wannenform 12 Isomere ein Spiegelbild besitzen. Spiegelbilder unterscheiden sich im Absorptionsspektrum nicht, so dass wir für die Sesselform nur 13 und für die Wannenform 24 verschiedene Konfigurationen betrachten müssen.

Tabelle 3.

Nr.	Isomer	Symmetrie	Dipolmoment	Coulomb-	Sterische	Zuordnung	
			in Einheiten C-Br	Energie der Br-Atome		Hinderung Br	Mecke Cl
	Sesselform						
1	aaaaaa	D_{3d}	0	1,00	—	β	β
2	baaaaa	C_s	$2/3\sqrt{6} = 1,63$	1,04	—	δ	
3	bbaaaa	C_2 Sp	$2/3\sqrt{6} = 1,63$	1,04	—	α	α
4	babaaa	C_s	$2\sqrt{2} = 2,83$	1,12	+		
5	baabaa	C_{2h}	0	1,05	—	ϵ	
6	bbbaaa	C_s	$3/4\sqrt{3} = 2,31$	1,07	+	γ	
7	bbabaa	C_1 Sp	$2/3\sqrt{6} = 1,63$	1,11	+		
8	bababa	C_{3v}	4	1,25	+		
9	bbbbaa	C_2 Sp	$2/3\sqrt{6} = 1,63$	1,14	+		
10	bbbaba	C_s	$2\sqrt{2} = 2,83$	1,22	+		
11	bbabba	C_{2h}	0	1,15	+		
12	bbbbaa	C_s	$2/3\sqrt{6} = 1,63$	1,23	+		
13	bbbbbb	D_{3d}	0	1,30	+		
	Wannenform						
14	aaaaaa	C_{2v}	$4/3\sqrt{2} = 1,88$	1,06	+		
15	abaaaa	C_1 Sp	$2/3\sqrt{2} = 0,94$	1,04	+		
16	abbaaa	C_s	$4/3\sqrt{2} = 1,88$	1,08	+		
17	abaaba	C_2 Sp	$2/3\sqrt{2} = 0,94$	1,04	—		
18	abaaab	C_s	$2/3\sqrt{2} = 0,94$	1,06	+		
19	abbaba	C_1 Sp	$2/3\sqrt{14} = 2,49$	1,26	+		
20	abbabb	C_{2v}	$8/3\sqrt{2} = 3,77$	1,26	+		

Sp = Spiegelbild.

Mit Hilfe des Kalottenmodells nach STUART⁴⁾ sieht man, dass von den 24 geometrisch möglichen Isomeren mit wannenförmigem Ring 17 sterisch sehr stark gehindert sind, nämlich diejenigen, bei welchen die Plätze 1b oder 4b (Fig. 9) durch Brom-Atome besetzt sind. Diese 17 Isomere kommen also nicht in Frage für die Struktur von α -C₆H₆Br₆. Die restlichen 20 Isomere der Wannen- und Sesselform

form sind mit ihren Symmetriegruppen in Tab. 3 aufgeführt. (Für die Sesselform sind die 13 Möglichkeiten schon bei KAUER⁵⁾ erwähnt.) Aber auch von diesen 20 Isomeren sind wegen der grossen Br-Atome noch 15 sterisch gehindert ($\div$ in Tab. 3), allerdings in viel geringerem Masse als die vorhin erwähnten 17 Wannenformen. Für die α -Form kommen also nur noch die fünf Konfigurationen 1, 2, 3, 5 und 17 in Frage (Tab. 3). Da das Molekül nur näherungsweise durch ein Modell aus starren Holzkugeln dargestellt werden kann, geben wir noch ein Kriterium an, das bestätigt, dass die Wahrscheinlichkeit sehr gross ist, dass die α -Form durch eines der 5 erwähnten Isomere verwirklicht wird. Wir rechnen nämlich — auf Vorschlag von Prof. R. MECKE*) — die Coulomb-Energie der 6 Brom-Kerne für die 20 in Tab. 3 erwähnten Konfigurationen aus. Darunter verstehen wir die Energie, die nötig ist, um alle Bromkerne von der Entfernung unendlich in ihre Gleichgewichtslage im Molekül zu bringen. Für die Kerne nehmen wir ein Coulomb-Potential an. Die Elektronen werden dabei nicht berücksichtigt. Wir nehmen nun an, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, dass bei der Bromierung ein bestimmtes Isomer entsteht, abnimmt mit grösser werdender Coulomb-Energie. Natürlich ist das nur ein grobes, qualitatives Kriterium für die Möglichkeit einer bestimmten Form. Aus Tab. 3 sieht man, dass die 5 Konfigurationen, die sterisch nicht gehindert sind, auch die kleinste Abstossungsenergie besitzen (mit Ausnahme von 15, das eine kleine Abstossungsenergie besitzt, aber sterisch doch schwach gehindert ist). Diese ist für die β -Form (Nr. 1) auf 1 normiert. Wir dürfen deshalb mit ziemlich grosser Sicherheit annehmen, dass das α -C₆H₆Br₆ eine der 4 isomeren Formen 2, 3, 5 oder 17 hat.

Ein weiteres Hilfsmittel für die Isomerenzuordnung ist durch die Messung des Dipolmoments des Moleküls gegeben. In Tab. 3 ist das Gesamtdipolmoment eingetragen, das bei der entsprechenden Konfiguration theoretisch zu erwarten ist. Dabei wurde bei der Rechnung das Moment der CBr-Bindung zu 1 angenommen. Absolute Werte können zum voraus nicht angegeben werden, da man das Moment der einzelnen Bindungen nicht kennt. R. MECKE und SCHILL**) haben durch DK-Messungen für die 5 Chlorisomere das Dipolmoment bestimmt. LIND, HOBBS und GROSS⁶⁾ haben dieselben Resultate erhalten:

$$\begin{array}{lll} \alpha: 2,14D & \beta: 0 & \gamma: 2,84D \\ \delta: 2,21D & \varepsilon: 0 & (1D = 1 \text{ Debey} = 10^{-18} \text{ cgs-Einh.).} \end{array}$$

*) Inst. für Phys. Chemie, Freiburg i. Br.

**) Mündliche Mitteilung.

Es war R. MECKE möglich, aus dem Verhältnis der gemessenen Werte die 5 Chlorisomere den Formen 3, 1, 6, 2 und 5 zuzuordnen. Dabei könnten allerdings α und δ noch vertauscht sein. Wir haben nun versucht, in ähnlicher Weise für das α -Bromisomer Schlüsse über die Struktur des Moleküls zu ziehen. Herr Prof. MECKE war so freundlich und hat von unserem α -C₆H₆Br₆ ebenfalls das Dipolmoment bestimmt und den Wert

$$1,95 \pm 0,02 D$$

erhalten. Für das Hexabromcyclohexan gibt es allerdings keine weiteren Isomere, so dass kein *Verhältnis* der Dipolmomente bestimmt werden könnte. Doch ist für die einzelne C-Cl- und C-Br-Bindung nach PAULING⁷⁾ das Dipolmoment ungefähr gleich gross (Abweichungen kleiner als 5%). Deshalb dürfen wir den Wert 1,95 D direkt mit den Werten für die Chlorisomere vergleichen. Aus Tab. 3 sieht man, dass wegen des Dipolmoments von den 4 sterisch und energetisch wahrscheinlichsten Isomeren 2, 3, 5 und 17 für das α -C₆H₆Br₆ nur noch die beiden Formen 2 und 3 in Frage kommen. Welche der beiden Konfigurationen im α -Isomer verwirklicht ist, werden wir mit Hilfe des UR-Spektrums von Kristallen mit polarisierter Strahlung feststellen können, da die Formen 2 und 3 verschiedene Symmetrien, nämlich C_s und C₂ besitzen.

4. Normalschwingungen der Konfigurationen 1, 2 und 3 und ihre UR-Aktivitäten.

Um die Spektren von α - und β -Hexabromcyclohexan zu deuten und obige Frage der Zuordnung zu entscheiden, müssen wir zuerst untersuchen, was für Normalschwingungen die Formen 1 (D_{3d}), 2 (C_s) und 3 (C₂) (Tab. 3) haben können, und welche dieser Schwingungen UR-aktiv sind. Dies ist das Ziel dieses Abschnittes.

Wir legen ein Koordinatensystem in das Molekül, wie es in Fig. 10 angegeben ist. Wenn N die Anzahl der Atome im Molekül bedeutet, so ist die Zahl der echten Normalschwingungen $3N - 6$. Dies ergibt für den C₆-Ring 12 und für das ganze C₆H₆Br₆-Molekül 48. Von den 3 Symmetriegruppen D_{3d}, C₂ und C_s ist in den Tab. 4, 5 und 6 für die verschiedenen Symmetriegruppen der Charakter eingetragen. Darunter versteht man die Spuren der Matrizen, die zur irreduziblen Darstellung des betreffenden Symmetrietypus gehören⁸⁾. Weiter ist für das C₆H₆Br₆-Molekül (die β -Form hat die Symmetrie D_{3d}, die α -Form C₂ oder C_s) die Zahl der echten und unechten (Translationen T und Rotationen R) Normalschwingungen und ihre

die echten des β - $C_6H_6Br_6$ -Moleküls eingezeichnet. Je nach der Form sind sie als Valenzdehnungs- oder Biegungsschwingungen mit ν bzw. mit δ bezeichnet.

Tabelle 5.
 C_2 , 2 Klassen, C_2 in Richtung der Z-Achse.

Symmetrie- typen	E	C_2	Echte NS		T, R	Aktiv
			C_6 -Ring	$C_6H_6Br_6$ α		
A	+1	+1	7	25	$T_z R_z$	M_z
B	-1	-1	5	23	$T_x T_y R_x R_y$	$M_x M_y$

Tabelle 6.
 C_s , 2 Klassen, σ in xy -Ebene.

Symmetrie- typen	E	σ	Echte NS		T, R	Aktiv
			C_6 -Ring	$C_6H_6Br_6$ α		
A'	+1	+1	7	27	$T_x T_y R_z$	$M_x M_y$
A''	+1	-1	5	21	$T_z R_x R_y$	M_z

Nach Tab. 4 sind für die β -Form (D_{3d}) nur die Typen A_{2u} und E_u aktiv. Man erkennt übrigens aus Fig. 12, dass sich für die andern Typen das Gesamtdipolmoment des Moleküls während der Schwin-



Fig. 11.
Normalschwingungen des C_6 -Ringes.

gung nicht ändern kann. Bei der α -Form dagegen, die die Symmetrie C_s oder C_2 haben kann, werden alle Normalschwingungen aktiv. Im Falle von C_s ist an einem (Nr. 1 in Fig. 10), im Falle von C_2 an zwei (Nr. 2 und 3 in Fig. 10) C-Atomen das Brom- mit dem Wasserstoff-Atom vertauscht. Wir fassen diese Vertauschung als Störung auf, so dass der Charakter der Schwingung erhalten bleibt, d. h. z. B. eine CH - δ -Schwingung bleibt eine solche im gestörten

Molekül. Wenn diese Störung nicht allzu gross ist, wird die Frequenz der Schwingung nur wenig verschoben. Ebenso wird auch die Entartung der E_u - und E_g -Schwingungen nur schwach oder gar nicht aufgehoben sein. Das Experiment bestätigt diese Betrachtung.



Fig. 12.

Normalschwingungen von $\beta\text{-C}_6\text{H}_5\text{Br}_6$.

tung. Wir werden nämlich aus dem Spektrum sehen, dass die α -Form nur 8 CH— δ -Banden (wie man es bei der Symmetrie D_{3d} erwarten würde) aufweist; bei Aufhebung der Entartung müssten es 12 sein.

Um aus der β -Form die α -Form zu erhalten, muss an einem (für die Symmetrie C_s), bzw. an zwei (für die Symmetrie C_2) C-Atomen das Brom mit dem Wasserstoff vertauscht werden. Die Symmetrie wird dadurch erniedrigt, so dass im Falle von C_s noch eine Ebene, die mit der xy -Ebene zusammenfällt, im Falle von C_2 noch eine zweizählige Achse in der z -Richtung übrig bleibt. Dadurch wird aber die Anzahl der Symmetrieklassen und -typen auf 2 reduziert.

Tabelle 7.

Charakteristische Eigenschwingungen	Symmetrietypen und ihre UR-Aktivität			MECKE $C_6H_6Cl_6$ ⁹⁾	Unsere Werte Brom-Isomere	
	D_{3d}	C_2	C_s		β	α
CH _y 2900 cm ⁻¹	A_{1g} —	A M_z	A' M_xM_y	(2960)	—	(2900)
	A_{2u} M_y	B M_xM_y	A' M_xM_y	(2900)	(2900)	(2900)
	E_g —	A M_z	A' M_xM_y	(2900)	—	(2900)
	E_g —	B M_xM_y	A'' M_z	(2900)	—	(2900)
	E_u M_xM_z E_u	B M_xM_y A M_z	A' M_xM_y A'' M_z	(2900)	(2900)	(2900)
CH ₆ 1000— 1400 cm ⁻¹	A_{1g} —	A M_z	A' M_xM_y	(1100)	—	1085
	A_{1u} —	A M_z	A'' M_z	(1345)	—	1331
	A_{2g} —	B M_xM_y	A'' M_z	?	—	1195
	A_{2u} M_y	B M_xM_y	A' M_xM_y	1309	1297	1296
	E_g —	A M_z	A' M_xM_y	(1260)	—	1226
	E_g —	B M_xM_y	A'' M_z	(1260)	—	1226
	E_g —	A M_z	A' M_xM_y	1027	—	1180
	E_g —	B M_xM_y	A'' M_z	1027	—	1180
	E_u M_xM_z E_u	B M_xM_y A M_z	A' M_xM_y A'' M_z	1230	1170 1152	1160 1154
	E_u M_xM_z E_u	B M_xM_y A M_z	A' M_xM_y A'' M_z	1048	1028 1018	1021
Ring _y 700— 1000 cm ⁻¹	A_{1g} —	A M_z	A' M_xM_y	790	—	712
	A_{1u} —	A M_z	A'' M_z	(950)	—	941
	E_g —	A M_z	A' M_xM_y	856	—	783
	E_g —	B M_xM_y	A'' M_z	856	—	790
	E_u M_xM E_u	B M_xM_y A M_z	A' M_xM_y A'' M_z	905	853	880
C—Br _y <700 cm ⁻¹ bzw. C—Cl _y <750 cm ⁻¹	A_{1g} —	A M_z	A' M_xM_y	670	—	?
	A_{2u} M_y	B M_xM_y	A' M_xM_y	(750)	663	(680)
	E_g —	A M_z	A' M_xM_y	730	—	?
	E_g —	B M_xM_y	A'' M_z	730	—	?
	E_u M_xM_z E_u	B M_xM_y A M_z	A' M_xM_y A'' M_z	755	?	?

() = Zuordnung unsicher.

? = ungedeutet oder Bande liegt nicht mehr im gemessenen Spektralgebiet.

Die Anzahl der Normalschwingungen bleibt dagegen erhalten, so dass bei der oben erwähnten Vertauschung der H- mit den Br-Atomen die Typen der Gruppe D_{3d} in diejenigen der Gruppe C_s oder C_2 übergehen. Wie das im einzelnen geschieht, ist in Tab. 7 angegeben. (Wir erwähnen noch, dass eine entartete Schwingung der Gruppe D_{3d} im allgemeinen in zwei nicht entartete der Gruppe C_s oder C_2 aufgespalten wird; die zwei Schwingungen gehören dann verschiedenen Symmetrietypen an.) Die Tabelle enthält eine Zusammenstellung aller echten Normalschwingungen, die in das Wellenlängengebiet von 2–15 μ fallen, geordnet nach charakteristischen Eigenschwingungen. Für die schon erwähnten Punktgruppen D_{3d} , C_2 und C_s sind die Auswahlregeln angegeben, d. h. die Richtung, in welcher das elektrische Dipolmoment schwingen kann. Weiter sind die durch R. MECKE⁹⁾ zugeordneten Frequenzen von $C_6H_6Cl_6$ aufgeführt. Die zwei letzten Kolonnen enthalten unsere Deutung der Spektren von β - und α - $C_6H_6Br_6$, die wir im nächsten Abschnitt erläutern werden.

5. Spektren.

Die Absorptionsspektren von β - bzw. α - $C_6H_6Br_6$ sind in Fig. 13 a) und b) gegeben. Wir mischten die Kristalle im Verhältnis 1:1 mit Paraffinöl und mahlten sie zu einer Korngrösse von 1–2 μ . Dieses Gemisch wurde bei einer Schichtdicke von 0,05 mm zwischen zwei Steinsalzplatten aufgenommen. Die Paraffinabsorptionsbanden sind punktiert eingezeichnet.

5.1. β - $C_6H_6Br_6$.

Das Molekül hat die Symmetrie D_{3d} , deshalb sind nur wenige Normalschwingungen UR-aktiv. Nach den Auswahlregeln in Tab. 7 erwartet man 2 ν_r -, 3 ν_δ -, 1 Ring $_t$ - und 2 ν_{Br} -Absorptionsbanden. Es ist möglich, dass die beiden letzteren nicht im betrachteten Spektralbereich (650–4000 cm^{-1}) liegen. Die ν_{Br} - und die Ring $_t$ -Schwingungen absorbieren ebenfalls bei Frequenzen kleiner als 600 cm^{-1} . Die ν_δ -Frequenzen fallen bei ca. 2900 cm^{-1} zusammen.

Im Gebiete der ν_{CH} -Schwingungen findet man tatsächlich 3 Absorptionsbanden; zwei davon sind doppelt. Ihre Zuordnung ist folgende:

$$\begin{array}{ll} 1297 \text{ cm}^{-1} & : A_{2u} \\ \left. \begin{array}{l} 1028 \text{ cm}^{-1} \\ 1018 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} & : E_u \\ \left. \begin{array}{l} 1170 \text{ cm}^{-1} \\ 1152 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} & : E_u \end{array}$$

Beim β -Chlorisomer sind die entsprechenden Frequenzen nach etwas grösseren Werten verschoben (vgl. Tab. 7). Die E_u -Banden bei 1230

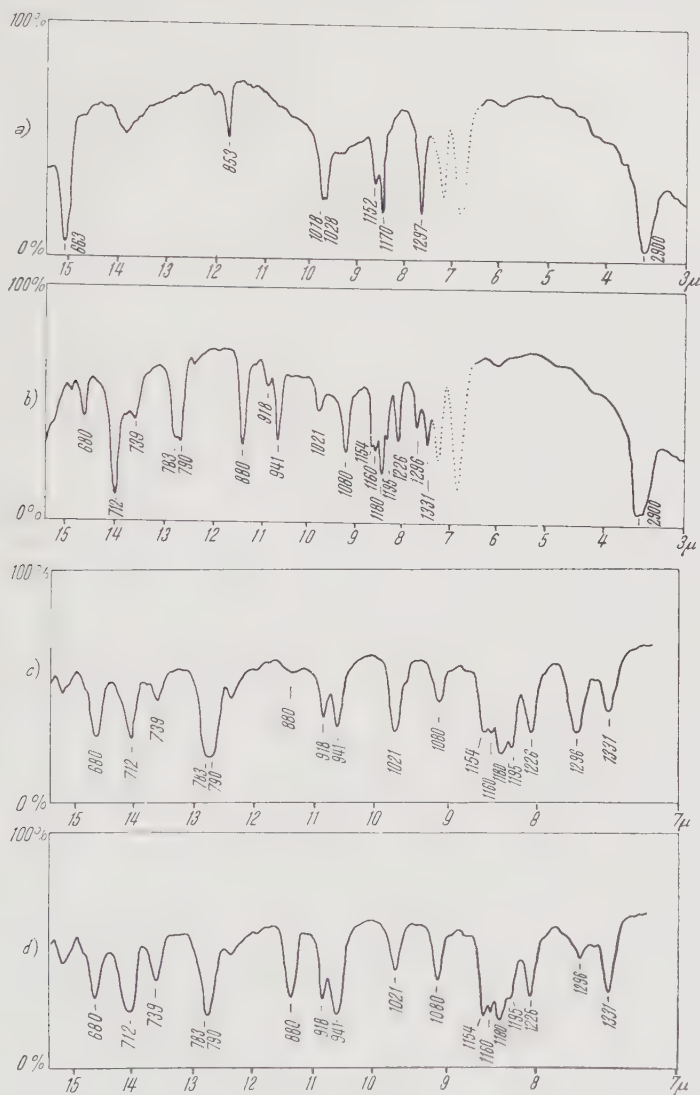


Fig. 13.

- Spektren von a) β -C₆H₆Br₆;
 b) α -C₆H₆Br₆;
 c) α -Form, polarisierte Strahlung, elektrischer Feldvektor parallel zur y-Achse;
 d) wie c), elektrischer Feldvektor parallel zur z-Achse.

und 1048 cm^{-1} sind dort einfach, was man auch erwartet, wenn das Molekül wirklich die Symmetrie D_{3d} besitzt. Die schwache Aufhebung der Entartung beim Bromisomer kann man sich nur dadurch erklären, dass wegen der grossen Bromatome die Moleküle im Kristallgitter schwach deformiert werden. Die E_u -Ring $_v$ -Schwingung liegt bei 853 cm^{-1} . Die Absorptionsbande bei 663 cm^{-1} kann nur zu einer CBr $_v$ -Schwingung gehören. Ihr Typ ist A_{2u} *).

5.2. α -C $_6$ H $_6$ Br $_6$.

In den Punktgruppen C_2 und C_s , die nach den Ausführungen in Abschnitt 3) für die α -Form noch in Frage kommen, sind alle Normalschwingungen UR-aktiv. Nach Tab. 7 sollte das Molekül 6 (4) CH $_v$ -, 12 (8) CH $_d$ -, 6 (4) Ring $_v$ - und 6 (4) CBr $_v$ -Schwingungen besitzen. Infolge von Entartung ist bei der Symmetriegruppe D_{3d} diese Anzahl reduziert. Die Anzahl der Normalschwingungen ist durch die Zahlen in Klammern gegeben, wenn bei C_2 und C_s dieselbe Entartung vorliegt wie bei der Gruppe D_{3d} . Im Spektrum finden wir tatsächlich nur 8 (Substanzen in CS $_2$ gelöst) bzw. 9 (feste Kristalle in Paraffinöl) CH $_d$ - und 4 (eine doppelt) Ring $_v$ -Absorptionsbanden. Bei der α -Form ist also die Entartung nur schwach oder gar nicht aufgehoben, wie wir schon in Abschnitt 4 bemerkt haben. Die CH-Frequenzen können wir nicht diskutieren, da sie alle bei ca. 2900 cm^{-1} zusammenfallen. Die einzige CBr $_v$ -Frequenz, die wir noch messen können, liegt bei 680 cm^{-1} . Wir ordnen ihr wie bei der β -Form den Symmetrietyp A_{2u} zu (vgl. Anmerkung*), doch müssen wir hier etwas vorsichtiger sein in bezug auf diese Zuordnung, da die Br-Atome im α -Isomer keinen Sechsering bilden. Die Zahl 680 ist deshalb in Tabelle 7 eingeklammert.

Durch Vergleich mit dem Spektrum der β -Form, den Zuordnungen der Absorptionsbanden des C $_6$ H $_6$ Cl $_6$ durch R. MECKE⁹⁾ (Tab. 7) und unter Anwendung der in der Anmerkung*) angeführten Regel, können wir folgende 5 CH $_d$ - und alle Ring $_v$ -Absorptionsbanden ihren Schwingungstypen zuordnen (wir beziehen uns trotz der Symmetrie C_2 oder C_s auf die entsprechenden Typen

*) Es gilt ganz allgemein, dass bei einem stumpfwinkligen Ringsystem diejenige charakteristische Schwingung (z. B. Ring $_v$) mit der höchsten Symmetrie (A_{1g}) die kleinste Frequenz, diejenige mit der niedrigsten Symmetrie (A_{2u}) die höchste Frequenz besitzt. Die Frequenzen der entarteten Schwingungen liegen dazwischen. Bei einem spitzwinkligen Ringsystem (Dreieck) ist es gerade umgekehrt. Diese Regelsieht man leicht ein, wenn man für einen Ring die Normalschwingungen ausrechnet, unter der Annahme von charakteristischen Bindungsfrequenzen und dass nur zwischen benachbarten Atomen eine Kopplung bestehe.

der Gruppe D_{3d} (vgl. Seite 138 oben), weil nur dadurch eine genügende Differenzierung der Normalschwingungen möglich ist):

CH ₂ : 1331 cm ⁻¹	: A_{1u}	Ring _p : 712 cm ⁻¹	: A_{1g}
1296 cm ⁻¹	: A_{2u}	783 cm ⁻¹	: E_g
1160 cm ⁻¹	} : E_u	790 cm ⁻¹	} : E_u
1154 cm ⁻¹		880 cm ⁻¹	
1085 cm ⁻¹	: A_{1g}	941 cm ⁻¹	: A_{1u}
1021 cm ⁻¹	: E_u		

Bei dieser Zuordnung haben wir die Banden der gleichen Frequenz im Spektrum der α - und β -Form miteinander identifiziert. Das ist nicht zum vorneherein zulässig, denn es könnten ja Frequenzverschiebungen zwischen den beiden Formen auftreten. Dies scheint nun allerdings für die CH₂-Schwingungen nicht der Fall zu sein. Das Doublett 1160 und 1154 cm⁻¹ entspricht sicher demjenigen von 1170 und 1152 cm⁻¹ der β -Form; denn im Spektrum einer CS₂-Lösung der α -Form findet man an dieser Stelle nur eine einfache Absorptionsbande bei 1154 cm⁻¹. Eine Deformation des Moleküls im Kristallgitter vermag also für beide Formen die Entartung aufzuheben. Die Aufspaltung, bzw. die Deformation, ist bei der β -Form grösser als bei der α -Form. Der Grund ist wohl der, dass die Moleküle im Kristall der β -Form kleinere Abstände haben. Die Dichte beträgt nämlich für das β -Isomer 3,197 g/cm³ ¹⁾, für die α -Form dagegen nur 2,78 g/cm³.

Von den CH₂-Banden bleiben nur noch diejenigen bei 1180, 1195 und 1226 cm⁻¹ ungedeutet. Die eindeutige Zugehörigkeit der einzelnen Frequenzen zu den 3 noch übrig bleibenden Typen werden wir aus den Spektren mit polarisiertem UR bestimmen können.

5.3. Spektren von α -C₆H₆Br₆ mit polarisiertem UR.

Die Anzahl der charakteristischen Banden ist nach Tabelle 7 für die Gruppen C_s und C_2 gleich. Man kann also aus dieser Anzahl nicht auf die eine oder andere Symmetrie schliessen. Dagegen werden wir aus den Spektren mit polarisiertem UR von Einkristallen zwischen der Symmetrie C_2 und C_s unterscheiden können. Dies ist allerdings nur möglich, wenn in bezug auf die Orientierung der Moleküle im Einkristall eine Richtung ausgezeichnet ist. Von α -C₆H₆Br₆ haben wir für diese Untersuchung dünne Einkristalle von 1–2 mm² Fläche und ca. 40 μ Dicke gezüchtet, die - - alle gleich orientiert - mit einer sehr dünnen Bienenwachsschicht auf eine Steinsalzplatte gekittet wurden.

Die Kristalle sind monoklin-holoedrisch, d. h. die Symmetrieelemente sind eine zweizählige Achse C_2 und eine Ebene σ . Fig. 14 zeigt die Form eines Kristallplättchens. Wir wählen ein Koordinatensystem so, dass die yz -Ebene mit der Zeichenebene (= NaCl-Platte) und mit σ zusammenfällt. Der Kristall ist optisch zweiaxig. Die eine der optischen Achsen fällt mit der x -Achse und mit C_2 zusammen, die andere liegt irgendwie in der xz -Ebene. Die Kristalle weisen eine sehr gute Spaltbarkeit in der zy - und in der xy -Ebene auf. Die Fig. 13c und d sind die Spektren, aufgenommen mit polarisierter Strahlung, wobei der elektrische Feldvektor parallel zur y - bzw. zur z -Achse schwingt. Wie man aus den Spektren sieht, sind die Kristalle noch etwa dreimal zu dick, denn schwache Absorptionsbanden in 13b wie z. B. diejenigen bei 739 und 918 cm^{-1} (die wir für irgendwelche Ober- oder Kombinations-Schwingungen halten) werden jetzt ziemlich intensiv; die starken Banden der

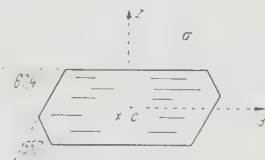


Fig. 14.

Kristall von $\alpha\text{-C}_6\text{H}_6\text{Br}_6$.

Grundschrwingungen werden verbreitert. Leider war es experimentell nicht möglich, Plättchen von nur 10–15 μ Dicke herzustellen. Trotzdem kann man aber aus den Spektren 13c) und d) entscheiden, welcher Symmetriegruppe die α -Form angehört. Wenn in der Anordnung der Moleküle im Kristall eine Richtung ausgezeichnet ist, so müssen bei verschiedener Polarisationsrichtung die Spektren Unterschiede zeigen. Nach den Auswahlregeln in Tab. 7 verhalten sich die Banden vom selben Symmetriotyp gleich. Für die in Abschnitt 5.2. zugeordneten Banden ergibt sich für die Gruppen C_2 und C_s folgendes Bild:

Symmetrie C_2		Symmetrie C_s	
A_{1g} 1085 cm^{-1}	} Typ A (M_z)	A_{1g} 1085 cm^{-1}	} Typ A' (M_x, M_y)
A_{1u} 1331 cm^{-1}		A_{2u} 1296 cm^{-1}	
A_{1g} 712 cm^{-1}		A_{1g} 712 cm^{-1}	
A_{1u} 941 cm^{-1}		A_{1u} 1331 cm^{-1}	} Typ A'' (M_y)
A_{2u} 1296 cm^{-1}	Typ B (M_x, M_y)	A_{1u} 941 cm^{-1}	

Hat das Molekül z. B. die Symmetrie C_2 , so müssen sich die 4 Absorptionsbanden vom Typ A bei Änderung der Polarisationsrichtung im gleichen Sinne ändern; die Bande vom Typ B verhält sich umgekehrt wie die Banden vom Typ A . Das Analoge gilt für die Symmetriegruppe C_s , die die Typen A' und A'' besitzt. Im Spektrum 13c absorbieren die Schwingungen bei 1085, 1331, 712 und 941 cm^{-1} stärker und diejenige bei 1296 cm^{-1} schwächer als im Spektrum 13d. Daraus folgt eindeutig, dass die ersten 4 erwähnten Schwingungen zum selben Typ gehören. Das α - $C_6H_6Br_6$ -Molekül besitzt folglich die Symmetrie C_2 . Es hat also wie α - $C_6H_6Cl_6$ die Konfiguration Nr. 3 in Tabelle 3. Von den drei noch ungedeuteten Banden (siehe Seite 141) verhält sich bei Änderungen der Polarisationsrichtung diejenige bei 1195 cm^{-1} gleich wie die schon zugeordnete A_{2u} -Schwingung bei 1296 cm^{-1} ; denn im Spektrum 13c ist sie viel stärker als in 13d. Deshalb kommt für diese Bande von den noch ungedeuteten Typen nur A_{2g} für die Gruppe D_{3d} und B für die Gruppe C_2 in Frage. Die beiden restlichen Banden bei 1180 und 1226 cm^{-1} können nur die zwei noch nicht zugeordneten E_g -Schwingungen sein. Dies ist auch aus dem Verhalten der beiden Banden klar, denn sie ändern ihre Intensität nicht bei einer Änderung der Polarisationsrichtung der Strahlung. Bei den in der Gruppe D_{3d} entarteten Schwingungen kann beim Übergang zu C_2 das Dipolmoment in allen drei Koordinatenrichtungen schwingen, so dass aus dem Verhalten der E_u und E_g -Absorptionsbanden für die Orientierung der Moleküle im Kristall im allgemeinen keine Schlüsse gezogen werden können.

Die Intensität der E_u -Ring-Schwingung bei 880 cm^{-1} ist sehr stark abhängig von der Polarisationsrichtung, wie die Spektren 13c und 13d zeigen. Das bedeutet, dass diese Schwingung nicht in allen drei Koordinatenrichtungen absorbiert, wie man es nach Tabelle 7 erwarten würde. Dieses Verhalten können wir folgendermassen verstehen: die Bande ist nämlich auch bei der β -Form aktiv, und zwar absorbiert sie in Richtung der x - und z -Achse des Moleküls (vgl. Fig. 10). Bei der α -Form scheint die D_{3d} -Symmetrie des C -Rings nicht erheblich gestört zu sein, so dass auch dort das Molekül noch im wesentlichen in der x - und z -Richtung absorbiert.

Da die Kristallgitterstruktur der α -Form nicht bekannt ist, ist es nicht möglich, die genaue Orientierung der Moleküle im Kristallgitter anzugeben. Wären z. B. alle gleich orientiert, und würde das Koordinatensystem des Moleküls (Fig. 10) mit demjenigen des Kristalls (Fig. 14) übereinstimmen, so müssten in 13c die A_{1u} -, A_{1g} - und E_u -Ring-, in 13d die A_{2u} - und A_{2g} -Absorptionsbanden

ganz verschwinden. Dies ist nicht der Fall, doch werden sie wesentlich geschwächt, d. h. die Moleküle besitzen *teilweise* die oben erwähnte Orientierung im Kristall.

Die vorliegende Arbeit wurde an der Physikalischen Anstalt der Universität Basel unter der Anleitung der Herren Professoren Dr. P. HUBER und Dr. E. BALDINGER ausgeführt. Herr Professor Dr. R. MECKE (Institut für physikalische Chemie, Freiburg i. Br.) war mir bei der Deutung der Spektren eine sehr wertvolle Hilfe. Während der letzten drei Jahre hatte ich Gelegenheit, mit Herrn Dr. E. GANZ viele fruchtbare Diskussionen zu führen. Ihnen allen möchte ich für das grosse Interesse, das sie meiner Arbeit gegenüber stets gezeigt haben, herzlich danken. Ebenso möchte ich Herrn H. WEYENETH danken, unter dessen Anleitung die mechanischen Teile der Apparatur in der Instituts-Werkstatt gebaut wurden.

Weiter danke ich Herrn Dr. M. BRENNER, der mir bei der Herstellung der Substanzen behilflich war, sowie Herrn cand. phil. H. SCHWANDER, welcher im Mineralogischen Institut die Kristallstruktur von $\alpha\text{-C}_6\text{H}_6\text{Br}_6$ bestimmt hat.

Für die finanzielle Hilfe möchte ich noch der Kommission des Bundes zur Förderung wissenschaftlicher Forschung meinen besten Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis.

- ¹⁾ R. G. DICKINSON and C. BILICKE, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 764 (1928).
 - ²⁾ W. R. ORNDORFF and V. A. HOWELLS, Am. Chem. Journal **18**, 312 (1896).
 - ³⁾ S. B. HENDRIKS and C. BILICKE, Journ. Am. Chem. Soc. **48**, 3007 (1926).
 - ⁴⁾ A. STUART, Zeitschrift Phys. Chem. B **27**, 350 (1934).
 - ⁵⁾ K. C. KAUER, R. B. DUVAL and F. N. ALQUIST, Ind. a. Eng. Chem. **39**, 1335 (1947).
 - ⁶⁾ E. LIND, M. E. HOBBS and P. M. GROSS, Journ. Am. Chem. Soc. **72**, 4474 (1950).
 - ⁷⁾ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond (1940).
 - ⁸⁾ Vgl. z. B. G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra.
 - ⁹⁾ R. MECKE, LANDOLT-BORNSTEIN (Tabellenwerk) 1. Bd., 2. Teil, Springer 1951, Ergänzungsblatt.
-

CURRICULUM VITAE.

Am 17. April 1926 wurde ich, RUDOLF ZBINDEN, in Basel geboren, als Sohn des Rudolf Zbinden, Bäcker, von Guggisberg (Kt. Bern) und der Marie Zbinden, geborene Herzog.

In Oberwil bei Basel besuchte ich die Primarschule, in Therwil die Bezirksschule und in Basel das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium, wo ich im Jahre 1945 die kantonale Maturitätsprüfung bestand. Hierauf studierte ich an der Universität Basel Physik mit den Nebenfächern Mineralogie, Mathematik und theoretische Physik. Vorlesungen, Übungen und Praktika besuchte ich bei den Herren Professoren Baldinger, Buchner, Erlenmeyer, Fierz, Huber, Miescher, Ostrowski, von der Pahlen, Reichstein, Reinhard, Speiser, Zamboni und bei Herrn P. D. Dr. Schubarth.

Ich hatte die Möglichkeit, unter der Leitung der Herren Professoren P. Huber und E. Baldinger an der Physikalischen Anstalt einen Ultrarotspektrographen zu bauen und mit diesem Messungen durchzuführen. Diese Arbeit bildete die Grundlage zu meiner Dissertation.

Seit dem Jahre 1949 bin ich Assistent am obgenannten Institut.

